

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-037035

(43)Date of publication of application : 04.03.1983

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

C08K 5/56

C08L 13/00

(21)Application number : 56-135742

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1981

(72)Inventor : IDA EIJI

IWAMA SATOSHI

(54) PUNCTURE-RESISTANT SEALANT RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a puncture-resistant sealant rubber compsn. having improved sealing properties, by mixing a solid rubber polymer and a liquid rubber polymer, either one or boh of which containing functional carboxyl groups, and blending tetraalkyl titanate to the rubber mixture as a crosslinking agent.

CONSTITUTION: A high molecular weight solid rubber polymer and a low molecular weight liquid rubber polymer (e.g., solid isoprene rubber and liquid butadiene rubber), either one or both of which containing 1.5W15 functional carboxyl groups per polymer molecule, are mixed. The titled compsn. is prepd. by blending 1W40wt% tetraalkyl titanate (e.g., tetraisopropyl titanate or tetra-n-butyl titanate) to the polymer containing carboxyl groups as a crosslinking agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—37035

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 21/00
C 08 K 5/56
C 08 L 13/00

識別記号
CAF

庁内整理番号
6681—4 J
6681—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ パンク防止シーラント用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭56—135742

⑰ 出 願 昭56(1981)8月28日

⑱ 発 明 者 井田英二

高槻市牧田町1319番地93—304

⑲ 発 明 者 岩間敏

茨木市下中条町12番30号

⑳ 出 願 人 東洋ゴム工業株式会社

大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 大島泰甫

明 細 書

1. 発明の名称

パンク防止シーラント用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 高分子の固体状ゴム質ポリマーと低分子の液状ゴム質ポリマーの両者を含有する混合体において、その含有混合体の一方または両方のポリマーに、官能基としてカルボキシル基を有するポリマーを1種または複数種使用し、架橋剤としてテトラアルキルチタネートを使用することを特徴とするタイヤのパンク防止シーラント用ゴム組成物。
- (2) カルボキシル基を有するポリマーとしては、固体状イソプレンゴム、液状イソプレンゴム、液状ブタジエンゴム、液状クロロプレンゴムであり、ポリマー1分子に対するカルボキシル基数が1.5～1.5である特許請求の範囲第1項記載のタイヤのパンク防止シーラント用ゴム組成物。
- (3) テトラアルキルチタネート架橋剤量は、カルボキシル基を有するポリマー重量の1～4.0重量

%を使用する特許請求の範囲第1項記載のタイヤのパンク防止シーラント用ゴム組成物。

(4) テトラアルキルチタネート架橋剤のアルキル基の炭素数が3～8である特許請求の範囲第1項記載のタイヤのパンク防止シーラント用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、タイヤのゴム質の物性に悪影響を与えることのない組成物で、容易にタイヤ内面にパンク防止層を形成する事が出来、長期に経日変化が少なく、好適な粘着性と強度を保持し且つ走行時に片寄りのない好適な封止能を有するタイヤのパンク防止シーラント用ゴム組成物を目差したものである。

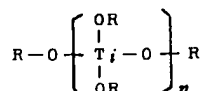
従来、この種のシーラントは、高分子の固体ポリマーに、粘着剤、低分子の液状ポリマー、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤等を選択混合し、高速走行時の片寄り、流れ現象を防止するために無機充てん剤、架橋剤を配合し、シーラントの粘着性および封止性とその強度との関係のバランスを調整

していたもので、加硫剤、架橋剤は、通常一般用ゴムに使用される硫黄、パーオキサイド、キノンジオキシム等が使用されていたものである。

従つて、従来の方法では、すなわち、軟化剤、可塑剤等は移行性のためタイヤの物性に影響を与えるため好ましくなく、また、無機充てん剤による片寄り防止は、無機充てん剤の多量の混合域を必要とし粘着性と強度が低下するし、また、架橋剤として硫黄を用いると、経日変化を生起し、シーラントが硬くなる等、封止能力の低下を招くものであつた。

また、架橋剤にパーオキサイド、キノンジオキシムを用いる事は、取り扱い上、使用上の制約を受けるものである。なお、上記の架橋方法は、高温での架橋反応が必要なため、余分の工程として、タイヤにシーラントを形成して架橋反応を生起させる高温での作業工程を付加する必要があり、因つて、タイヤへの熱的悪影響を与える誘因を有するものであつた。

従つて、発明者らは、上記の、従来のシーラン



但し、R：アルキル基、 $n=1\sim10$

上記の架橋剤は、ゴム質ポリマーのカルボキシル基に作用し、ROHを生成して架橋するものであり、アルキル基の炭素数が3～8が反応性高く常温で反応するが、炭素数が3未満では反応が早過ぎるし、また、8を越えると反応しにくくなる。

テトラアルキルチタネートについては、テトラ- i -プロピルチタネート、テトラ- n -ブチルチタネートの外に高炭素数のテトラステアシルチタネートについて、実施例において、その適性試験を行なつた。

また、官能基カルボキシル基を有するゴム質ポリマーとしては、高分子の固体状イソブレンゴム、低分子の液状イソブレンゴム、液状ブタジエンゴム、液状クロロブレンゴム等がある。

次に、実施例において、各種の試験から特に代表的な例をあげてこの発明の態様を具体的に説明

トの問題点となつた要因をすべて解消することを目差し、タイヤの物性を損う様な移行性材料並びに硫黄材料を廃止し且つ高温での架橋反応をやめ、特に長期に安定した封止能力を有するバンク防止シーラント用ゴム組成物を探究したものである。

すなわち、この発明のバンク防止シーラント用ゴム組成物は、架橋剤としては、タイヤを構成しているゴム質に影響を与えないテトラアルキルチタネートを使用し、この架橋剤にて架橋されるシーラント構成材料としては、高分子の固体状ゴム質ポリマーと低分子の液状ゴム質ポリマーの両者を含有する混合体において、その含有混合体の一方または両方のポリマーに、官能基として、カルボキシル基を有するポリマーを1種または複数種使用し、両者の混合組成物を主体として構成するものである。その他、必要に応じて粘着剤、補強剤が適宜配合される。

使用架橋剤のテトラアルキルチタネートは次の構造式を持つものである。

する。

実施例-1

ゴム組成物を第1表に示す。

第1表

配合成分	重量部			
	1	2	3	4
IR	70	#	#	#
CL-IR	30	#	#	#
COOH液状IR(3)	50	#	#	#
ポリブテン	100	#	#	#
液状IR	50	#	#	#
白艶華CC	25	#	#	#
TiO ₂	8	#	#	#
テトラ- n -ブチルチタネート($n=1$)	7.5	0.3	4.0	—
テトラステアシルチタネート($n=1$)	—	—	—	7.5
カルボキシル基含有ポリマーに対する架橋剤の重量%	1.5	0.6	8.0	1.5

(注)

IR…イソブレンゴム(高分子固体状ゴム質ポリマー)

CL-IIR …塩素化イソブチレン・イソブレンゴム（高分子の固体状ゴム質ポリマー）

COOH液状IR(3) …カルボキシル基を有する液状イソブレンゴム、括弧3はポリマー1分子に対するカルボキシル基数を表わすものである。

液状IR …液状イソブレンゴム（低分子の液状ゴム質ポリマー）

テトラ- n -ブチルチタネート（ $n=1$ ）、テトラステアリルチタネート（ $n=1$ ）…前記のテトラアルキルチタネートの構造式の n が1の架橋剤である。

上記組成物を、押出機にて厚み3～4mm厚に押し出したシートを、タイヤサイズ165-SR-13のタイヤのトレッドとショルダー部の内面側に貼着し、動的性能試験と静的シール性の試験を行なった。

動的性能性は、タイヤ内圧1.7kg/cmの下に、ドラム試験機にて168Km/hの速度にて30分間回転した後のシーラントの片寄り状態を観察し

$x/30$ OK …分子の x は、30本の打込み釘に対し、 x 本だけシール性が得られたもので、 $30-x$ 本が空気漏洩本数である。

実施例-2

ゴム組成物例を第3表に示す。

第3表

配合成分	試料A	5	6
IR		50	50
SBR		25	25
BR		25	25
CL-IIR		—	—
COOH液状BR(2)		30	—
COOH液状IR(0)		100	—
COOH液状IR(2)		—	50
液状BR		20	30
ポリブテン		100	120
クレ- TiO_2		25/8	—
テトラ- i -プロピルチタネート（ $n=1$ ）		15	12
カルボキシル基含有ポリマーに対する架橋剤の重量%		11.5	24

たものであり、静的シール性は、内圧1.7kg/cmのタイヤについて、室温において、釘径2.5mmφ、3.1mmφ、3.8mmφ、4.5mmφの4種類の釘をそれぞれ30本タイヤに打ち込み、その直後引き抜きそのタイヤのシール性を観察したものである。

観察結果は、次の第2表に示す。

第2表

試験項目	試料A	1	2	3	4
動的性能 168Km/h、30min		片寄りなし	架橋不足のためかなりの片寄り	一部片寄り	架橋反応性低下のためかなりの片寄り
静的打込み釘各30本（室温）	釘径2.5mmφ	100% OK	100% OK	100% OK	100% OK
	釘径3.1mmφ	100% OK	100% OK	100% OK	29/30 OK
	釘径3.8mmφ	100% OK	22/30 OK	28/30 OK	25/30 OK
	釘径4.5mmφ	100% OK	18/30 OK	29/30 OK	17/30 OK

（注）100% OK …打込み釘30本に対し全部完全にシールされたものである。

（注）

SBR …スチレン・ブタジエンゴム（高分子の固体状ゴム質ポリマー）

BR …ブタジエンゴム（高分子の固体状ゴム質ポリマー）

COOH液状BR(2) …カルボキシル基を有する液状ブタジエンゴム（低分子の液状ゴム質ポリマー）、括弧2は、ポリマー1分子に対するカルボキシル基数を表わすものである。

COOH液状IR(0)、COOH液状IR(2) …カルボキシル基を有する液状イソブレンゴム、括弧10、括弧20はポリマー1分子に対するカルボキシル基数を表わすものである。

テトラ- i -プロピルチタネート（ $n=1$ ）…前記のテトラアルキルチタネートの構造式の n が1の場合の架橋剤である。

上記組成物の動的性能および静的シール性を次の第4表に示す。

第 4 表

試料 6		5	6
試験項目			
動的性能 168Km/hr-30min		片寄りなし	一部片寄り
静的シール性 (打込み釘各三〇本) (室温)	釘径 2.5mmφ	100% OK	100% OK
	釘径 3.1mmφ	100% OK	100% OK
	釘径 3.8mmφ	100% OK	25/30 OK
	釘径 4.5mmφ	100% OK	24/30 OK

実施例 - 3

ゴム組成物例を第 5 表に示す。

第 5 表

重量部

配合成分	7	8	9	10
IR	50	40	50	—
C2-IIR	50	40	50	100
COOH固体状 IR (2.5)	—	20	—	—
COOH液状 IR 00	50	30	—	—
ポリブテン	150	200	100	150
液状 IR	—	20	50	—
イソブテン	—	—	—	50
白艶華 CC/TiO ₂	15/5	20/8	15/5	10/8
テトラ- <i>n</i> -ブチルチタネート (<i>n</i> =7)	8	11	—	—
硫黄/マルカプトベンゾ チアゾール	—	—	0.4/ 0.3	0.5/ 0.4
カルボキシル基含有ポリマ ーに対する架橋剤の重量%	16	22	—	—

(注)

試料 6 9、10 は、従来の硫黄の加硫系の一例を示した従来例である。

テトラ-*n*-ブチルチタネート (*n*=7) …前記のテトラアルキルチタネートの構造式の *n* が 7 の場合の架橋剤である。

上記組成物は、試料 6 7、6 8 がこの発明のゴム組成物で、試料 6 9、6 10 は、従来の硫黄加硫系を例示したものである。この実施例では、室温以外に、低温 (−10℃) 時の静的シール性、経日変化性 (10日間 80℃の空气中にて老化) および老化後の静的シール性の各試験を行ない、従来例と対比した。

その結果は、次の第 6 表に示すとおりである。

第 6 表

試料 6		7	8	9	10
試験項目					
動的性能 168Km/hr-30min		片寄りなし	片寄りなし	片寄りなし	片寄りなし
静的シール性 (打込み釘各三〇本) (室温)	釘径 2.5mmφ	100% OK	100% OK	100% OK	100% OK
	釘径 3.1mmφ	—	—	—	—
	釘径 3.8mmφ	—	—	—	—
	釘径 4.5mmφ	—	—	—	—
静的シール性 (打込み釘各五〇本) (−10℃)	釘径 2.4mmφ	100% OK	100% OK	100% OK	47/50 OK
	釘径 4.5mmφ	100% OK	100% OK	100% OK	31/50 OK
経日変化性 80℃-10日間老化		表面層 TiO ₂ 形成シーラ ント内部変 化なし	同 左	シーラント 硬化	同 左
静的シール性 (打込み釘各五〇本) (老化後)	釘径 2.4mmφ	100% OK	同 左	34/50 OK	40/50 OK
	釘径 4.5mmφ	100% OK	同 左	28/50 OK	31/50 OK

(注)

試料 $\#$ 9、 $\#$ 10は従来の硫黄加硫系を示した例である。

$x/500K$ …… 分子の x は、50本の打込み釘に対し、 x 本だけシール性が得られたもので、 $(50-x)$ 本が空気漏洩本数である。

以上の実施例-1~3の各試験結果を見るに、実施例-1の第1表のゴム組成物例において、試料 $\#$ 1は、この発明の組成物で、動的性能並びに静的シール性共にすぐれているが、試料 $\#$ 2は、架橋剤(テトラアルキルチタネート)の重量多が0.6多のため架橋不足で動的性能においてかなりの片寄りを生起するものであり、架橋剤は少なくとも1多は必要である。

試料 $\#$ 3は架橋剤が80重量多のため一部片寄りを形成する、これは、架橋剤は40重量多を超えると逆にシーラントは軟化する傾向を有するため、使用可能範囲は1~40重量多であり、特に好ましくは3~25重量多である。

キルチタネートとの架橋反応により小さな粒状のゲル化を生起し、高速走行時に一部片寄りを起こすことになる。従つて、静的シール性においても、太い釘径3.8mm ϕ と釘径4.5mm ϕ において25/300Kと24/300Kのシール性を示し、一部空気の漏洩が認められた。従つて、カルボキシル基数は20以下に限定する必要がある。

因つて、特に好ましい、カルボキシル基を有するゴム質ポリマーとしては、ポリマー1分子に対するカルボキシル基数は、1.5~1.5の範囲が好適である。基数1.5未満では強度不足となるため好ましくない。

また、実施例-3は、硫黄加硫系とテトラアルキルチタネートとの対比において、両者共従来のような軟化剤を使用しない配合組成において加硫機構の相違による効果を観察したものである。

従つて、動的性能は両者共片寄り現象を起こさず、また、室温における静的シール性はすべて100%0Kである。

しかし、低温(-10℃)における静的シール

試料 $\#$ 4は、架橋剤の炭素数が17のテトラアルキルステアリルチタネートを使用したもので、架橋反応が著しく低下するため、かなりの片寄りを生起するものとなり、前記架橋剤の反応性において言及したとおり、アルキル基の炭素数は3~8の範囲が適当である。もち論、試料 $\#$ 2、 $\#$ 3、 $\#$ 4は、静的シール性においても劣るものである。

また、カルボキシル基を有するポリマーとしては、ポリマー1分子に対するカルボキシル基数は、1.5~1.5がシーラントには適するものである。すなわち、実施例-1では試料 $\#$ 1のカルボキシル基数3のCOOH液状IR、実施例-2では、試料 $\#$ 5のカルボキシル基数が2と10のCOOH液状BR(2)、COOH液状IR00、実施例-3では、試料 $\#$ 7、 $\#$ 8のカルボキシル基数が2.5と10のCOOH固体状IR(2.5)、COOH液状IR00が良好なシーラントを形成するものである。

実施例-2の試料 $\#$ 6は、カルボキシル基数20のCOOH液状IR00を使用したもので、この場合のように、カルボキシル基が多いとテトラアル

性は、試料 $\#$ 9の硫黄加硫系は100%0Kであるが、試料 $\#$ 10の硫黄加硫系は、47/500K、31/500Kを示し、漏洩現象を生起するものであつた。但し、硫黄加硫系は、経日変化性が高く、シーラントが経日的に硬化を伴うため、老化後は、試料 $\#$ 9および試料 $\#$ 10の硫黄加硫系は、両者共静的シール性は低下する結果を示している。

この発明のシーラント用ゴム組成物の試料 $\#$ 7、 $\#$ 8は、低温時の静的シール性および老化後の静的シール性共に完全なシール性を発揮するものであつた。

なお、この発明のゴム質ポリマーとカルボキシル基を有するゴム質ポリマーとテトラアルキルチタネートを選択使用した配合組成物は、適当な粘着性を有しシーラントには好適な組成物であり、室温にて適当な架橋反応を起こすため、加硫タイヤに熱的悪影響を与える事なく、タイヤにシーラントの成形が可能である。

また、このテトラアルキルチタネートは、多次元的に架橋を行ない、その架橋の度合を調整する

事により高速走行時に片寄りを生起しない好適なゴム質ポリマーが形成される。

また、架橋反応残余のテトラアルキルチタネートは、空気中の水分と反応し、物理・化学的安定な酸化チタンをシーラントの表面層に形成するため、経日変化を起こさない誘因ともなっている。

また、低温域で良好なシール性をうるためには、高分子の固体状ゴム質ポリマー、低分子の液状ゴム質ポリマーのうち一方または両方に、ガラス転移点 (T_g) の低いポリマーを使用する事が好ましい。

また、高分子の固体状ゴム質ポリマーと低分子の液状ゴム質ポリマーの選択は、相容性の点で、溶解性パラメーター値の近い物を選定する事が好ましい。

また、シーラントのタイヤへの成形法は、実施例ではシートを加硫タイヤに貼着した例を示したが、シーラント組成物を溶剤（たとえば、トルエン等）に溶かした後スプレー法にて形成する事も考えられる。

以上のとおり、この発明のパンク防止シーラント用ゴム組成物は、動的性能性にすぐれ且つ経日変化が少なく、また、室温時、低温時、老化後の静的シール性にすぐれた特性を有し、長期に不変のシール性を発揮する特徴的組成物である。

代理人 弁理士 大 島 泰 甫